

## Технические науки

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КРОВИ ЖИВОТНЫХ В МЯСОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Добрынина А.Ф., Маяков Г.А.,  
Хомич Ю.Ю., Зарипова Р.К.

*Казанский государственный  
технологический университет*

ТВ мясоперерабатывающей промышленности используют как цельную кровь, так и ее отдельные компоненты – плазму, сыворотку, гемоглобин. Кровь собирают в убойном цехе, используя специальные трубчатые ножи, и по трубопроводу перекачивают в отделение переработки крови, где кровь стабилизируют и при помощи сепаратора разделяют на плазму и ферментные элементы (гемоглобин).

Проведенный биохимический анализ крови показывает, что плазма составляет от 10 до 30 % цельной крови. Как показывает опыт, использование цельной крови свиней при высоком и, казалось бы, эффективном содержании белка (около 20 %) оказывается недопустимым из-за появления пятен вследствие высокого содержания красящих веществ в крови. Поэтому использование цельной крови в колбасной промышленности сводится к производству кровяных колбас.

Наибольшее распространение в последнее время получила плазма крови. Плазма, отделенная от красящих веществ крови, обладает целым рядом свойств, делающих ее наиболее употребляемой. Это – хорошая растворимость в воде, высокая эмульгирующая способность, образование геля, напоминающего белок яйца при нагревании плазмы выше 650 °С. При последующем охлаждении наблюдается увеличение плотности геля и это делает целесообразным применение плазмы при производстве вареных колбас типа франкфуртских сосисок, некоторых видов ветчины, шпикачек и т.д.

Обработка крови может базироваться на мембранных элементах в виде плоских рам или на спиральных модулях. Выбор фильтрующего модуля определяется характером исходной крови и базируется на таких показателях как вязкость крови, значении РН, объеме красящих веществ и плазмы в крови, химический или биохимический состав крови. Технология отделения плазмы из крови предполагает наличие нескольких стадий. Это: 1 – емкость для необра-

ботанной крови; 2 – порошок плазмы крови → 4 – испаритель; 3 – распылительный осушитель; 5 – емкость для необработанной крови → 7 – клетки крови; 6 – концентрация через ультрафильтрацию.

### ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ТВЕРДЕНИЯ ЗОЛО-ЦЕМЕНТНЫХ ВЯЖУЩИХ

Игнатова О.А., Бердов Г.И.,  
Фоменко В.В.

*Новосибирский государственный  
архитектурно-строительный  
университет (Сибстрин)*

Среди промышленных отходов одно из первых мест по объемам занимают золы от сжигания твердого топлива. Основное отличие Канско-Ачинских бурых углей от других видов твердого топлива состоит в том, что основная часть соединений кальция и магния содержится в органической составляющей угля в виде мелкодисперсных гуматов кальция.

В 80-90 гг. XX века были проведены многочисленные исследования по применению указанных зол при получении различных строительных материалах. В последние годы изменилась и расширилась география поставок бурых углей, и результаты прошлых лет не могут быть без корректирования использованы в практике.

Золы, сжигаемых в настоящее время на Новосибирской ТЭЦ-3 Канско-Ачинских углей, имеют следующий химический состав, % мас.:  $\text{SiO}_2$  – 40–55,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 4–10,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 6–14,  $\text{CaO}$  – 20–35,  $\text{MgO}$  – 3–6,  $\text{R}_2\text{O}$  – 0,5–2,0,  $\text{SO}_3$  – 0,9–5,0. Содержание свободного оксида кальция ( $\text{CaO}_{\text{св}}$ ) 3–13,0 % мас.

Особенностью высокотемпературного пылевидного сжигания Канско-Ачинских углей является полное плавление, усреднение массы золы, связывание частиц оксида кальция с оксидами кремния и алюминия, что довольно сильно снижает содержание в летучей золе свободного оксида кальция, приводит к образованию устойчивых силикатных и алюмосиликатных соединений. Структура зол независимо от месторождения исходного угля представлена остеклованными частицами округлой формы, различного размера. Содержание стекловидной фазы составляет около 60 %.

Рентгенофазовым анализом установлено, что высококальциевые золы имеют сложный полиминеральный состав: они содержат гидравлически активные минералы и оксиды:  $\text{CaO}_{\text{св}}$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ,  $\text{MgO}$ ; инертные компоненты  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Основная по интенсивности линия спектра  $\text{CaO}$   $d/n = 2,39 \cdot 10^{-10}$  м в 1,2–4 раза превышает интенсивность основной линии  $\alpha\text{-SiO}_2$   $d/n = 3,33 \cdot 10^{-10}$  м.

На кривых ДТА, полученных при нагревании проб до 1000 °С, отмечены следующие эффекты: экзоэффект с максимумом 500–700 °С, который можно отнести к выгоранию коксовых остатков и органики; эндоэффект – 640–680 °С – переход  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ; эндоэффект 750–800 °С отражает диссоциацию карбоната кальция и экзоэффект 880–900 °С – кристаллизацию стеклофазы. Анализ дериватограмм показывает, что золы содержат выгорающий остаток от 1,2 до 4%, в том числе на выгорание органических остатков приходится от 0,4 до 2,5 и на разложение кальцита от 0,25 до 0,5%.

Для изучения механизма твердения золоцементных вяжущих, проведены исследования

составов с различным содержанием зол. Были изучены композиции из цементного, зольного и золоцементного камня, полученные из теста нормальной густоты.

Проведены сравнительные исследования продуктов гидратации следующих составов:

- ПЦ – цементный камень (эталон);
- состав  $З_1$  – 20% золы;
- состав  $З_2$  – 40% золы;
- состав  $З_3$  – 60% золы;
- состав  $З_4$  – 100% золы.

Образцы твердели в нормальных условиях, а затем в возрасте 3, 14, 28, 90 суток были проведены дериватографический, рентгенофазовый и электронно-микроскопический анализы. Одновременно определяли изменение прочности образцов состава вяжущее: песок 1:3. Результаты приведены в таблице.

Анализ кривых ДТА при твердении цементного камня (состав ПЦ) показывает, что основные эффекты соответствуют разложению  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (–) 500–530 °С и разложению вторичного карбоната кальция (–) 790–820 °С. С уве-

Кинетика твердения вяжущих с высококальциевой золой

| Номера составов | Водовязущее отношение | Прочность раствора состава 1:3* при сжатии/изгибе, МПа, в возрасте, сутки |          |          |          |          |
|-----------------|-----------------------|---------------------------------------------------------------------------|----------|----------|----------|----------|
|                 |                       | 3                                                                         | 14       | 28       | 90       | 180      |
| ПЦ              | 0,46                  | 13,0/3,3                                                                  | 38,0/5,0 | 39,3/5,9 | 39,6/5,9 | 46,0/6,8 |
| 31              | 0,43                  | 9,2/2,3                                                                   | 24,3/3,4 | 34,8/3,5 | 37,4/5,1 | 38,0/6,4 |
| 32              | 0,41                  | 7,1/1,5                                                                   | 20,9/3,7 | 25,3/2,9 | 29,7/5,1 | 35,9/6,3 |
| 33              | 0,40                  | 4,3/1,2                                                                   | 15,6/3,2 | 22,6/3,4 | 28,0/5,0 | 34,7/6,1 |
| 34              | 0,39                  | 0,8/0                                                                     | 1,9/0,5  | 3,1/0,6  | 5,5/1,5  | 9,3/1,9  |
| 35**            | 0,48                  | 10,5/2,5                                                                  | 38,6/3,4 | 39,0/4,2 | 50,7/6,5 | 50,0/7,0 |

\* составы растворов: 1 часть вяжущего + 3 части песка;

\*\* состав 35: 0,7 частей цемента + 0,7 частей золы + 2,6 части песка.

личением срока твердения образцов от 3 до 90 суток глубина диссоциации портландита увеличивается, потеря массы с 2% (3 сут) возрастает до 3,2% (90 сут). На разложение кальцита приходится 2–2,5% потери массы.

Характер рентгенограмм цементного камня в возрасте от 3 до 90 суток меняется существенно. Характерно значительное возрастание интенсивности аналитической линии  $\text{Ca}(\text{OH})_2$   $d/n = 2,61 \cdot 10^{-10}$  м, снижается содержание клинкерных минералов, что характеризуется уменьшением интенсивности пиков алита-белита

$d/n = 3,03$ ; 2,77; 2,72  $10^{-10}$  м. Линии  $d/n = 3,07$ ; 2,97; 2,85; 2,80; 2,40; 1,83  $10^{-10}$  м и можно отнести тоберморитоподобным гидросиликатам кальция, обычно образующимся при нормальном твердении цементного камня.

Иной характер носит процесс твердения зольного камня (состав 34).

Для зольного камня характерны экстремумы: 350–370 °С, которые можно отнести к кристаллизации геля, начиная с 3 до 90 суток; 430–460 °С – разложение  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; 560 °С – окисление (выгорание) органики; 770–820 °С –

разложение кальцита; 920–940 °С – кристаллизация стеклофазы. Потеря массы при диссоциации кальцита – 1,5 %.

Изучение рентгенограмм зольного камня показывает, что у гидратированной золы (состав  $Z_4$ ), как и в исходном сырье, без изменения остается интенсивность аналитической линии  $\alpha\text{-SiO}_2$  ( $d/n = 3,34 \cdot 10^{-10}$  м). Остальные компоненты претерпевают изменения: от 3 до 90 суток уменьшаются интенсивности линий  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $d/n = 2,68 \cdot 10^{-10}$  м),  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  ( $d/n = 2,76 \cdot 10^{-10}$  м),  $\text{CaO}$  ( $d/n = 2,39 \cdot 10^{-10}$  м). После 90 суток интенсивность линии  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $d/n = 2,68 \cdot 10^{-10}$  м) равна интенсивности  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  ( $d/n = 2,76 \cdot 10^{-10}$  м). В зольном камне образуется в малом количестве  $\text{Ca(OH)}_2$  ( $d/n = 2,61 \cdot 10^{-10}$  м). Процесс карбонизации начинается в 28-суточном возрасте. Интенсивность линии  $\text{CaCO}_3$  ( $d/n = 3,03 \cdot 10^{-10}$  м) увеличивается в 90 сут. Линии, характерные для гидросиликатов, размыты и накладываются на другие более интенсивные линии спектра.

Сравнивая результаты рентгенофазового анализа гидратированной золы (отбор проб на Новосибирской ТЭЦ-3 2010 г.) с данными исследований высококальцевой золы Назаровских углей 80-90-х гг, следует отметить следующее: – зола, получаемая на Новосибирской ТЭЦ-3 в настоящее время по составу близка к Назаровской, но имеет ряд отличий: интенсивность линий  $\alpha\text{-SiO}_2$  ( $d/n = 3,34 \cdot 10^{-10}$  м) значительно выше; линии, характеризующие наличие  $\text{CaSO}_4$  ( $d/n = 3,47 \cdot 10^{-10}$  м) отсутствуют. К 90 суткам в большей степени уменьшается высота пиков  $\text{CaO}$  ( $d/n = 2,39 \cdot 10^{-10}$  м) и в большей степени, чем у Назаровской золы, происходит карбонизация. Это позволяет предполагать меньшую прочность камня (состав  $Z_4$ ), что подтверждается результатами испытаний (см. таблицу).

Рентгенограммы смесей с 20 % золы (состав  $Z_1$ ), очень близки к рентгенограммам цементного камня. Добавляются линии слабой интенсивности, относящиеся к  $\alpha\text{-SiO}_2$  ( $d/n = 3,34 \cdot 10^{-10}$  м),  $\text{CaO}$  ( $d/n = 2,39 \cdot 10^{-10}$  м),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $d/n = 2,68 \cdot 10^{-10}$  м), снижается интенсивность линии  $\text{Ca(OH)}_2$  ( $d/n = 2,61 \cdot 10^{-10}$  м).

Дериватограммы цементного и золоцементного камня (состав  $Z_1$ ) с 20 % золы практически одинаковы, за исключением глубины эндотермического эффекта разложения  $\text{Ca(OH)}_2$ . У цементного камня на его долю приходится 2–3,2 % потери массы в возрасте от 3 до 90 сут, у состава  $Z_1$  – 1,1–1,6 %. Потеря массы при разложении  $\text{CaCO}_3$  несколько выше: у портландцементного камня – 2–2,3 % у состава  $Z_1$  – 2,2–2,5 %.

Содержание золы 40 % (состав  $Z_2$ ). Эндотермический эффект при разложении  $\text{Ca(OH)}_2$  продолжает

уменьшаться. Потери массы составляют от 0,7 до 0,9 %; в возрасте от 3 до 90 сут. Усиливается эндотермический эффект от разложения вторичного карбоната кальция.

Содержание золы 60 % (состав  $Z_3$ ). Дериватограммы золо-цементного состава с 60 % золы, полученные после 3, 14, 28, 90 сут нормального твердения, показывают наличие на кривой ДТА тех же термических эффектов, что и на кривых составов  $Z_1$  и  $Z_2$ . Потеря массы при разложении  $\text{Ca(OH)}_2$  составляет 0,4–0,5 %,  $\text{CaCO}_3$  при 800 °С увеличивается до 3 %.

Анализ рентгенограмм золоцементных составов  $Z_1$ ,  $Z_2$  и  $Z_3$  показывает, что композиции с 20–60 % золы содержат как клинкерные, так и зольные минералы. От 20 к 60 % интенсивность линий  $\text{Ca(OH)}_2$  ( $d/n = 2,61 \cdot 10^{-10}$  м) и  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  ( $d/n = 3,03; 2,76; 2,72; 1,92 \cdot 10^{-10}$  м) уменьшается, а линий, относящихся к  $\text{CaO}$  ( $d/n = 2,39 \cdot 10^{-10}$  м),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $d/n = 2,68 \cdot 10^{-10}$  м) и  $\alpha\text{-SiO}_2$  ( $d/n = 3,34 \cdot 10^{-10}$  м), – увеличивается. Начиная с 14 суток, идет процесс карбонизации, так как возрастает интенсивность линий  $\text{CaCO}_3$  ( $d/n = 3,86; 3,03; 2,28; 2,10; 1,92; 1,87 \cdot 10^{-10}$  м).

Результаты электронно-микроскопического анализа продуктов гидратации зол и золоцементных составов свидетельствуют о большом разнообразии новообразований. Можно отметить наличие игольчатых гидросиликатов кальция, волокнистых гидросиликатов, которые присутствуют во всех составах, в том числе содержащих 100 % золы. Следует отметить присутствие медленно гидратированных сферических стекловидных частиц во всех составах, в том числе и с 20 % золы.

Результаты структурных анализов и прочностные испытания показывают, в процессе пылевидного сжигания углей в летучей золе образуются соединения различного состава:  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ,  $\text{CA}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$ ,  $\text{C}_2\text{F}$ ,  $\text{CaSO}_4$  и порядка 60 % стекловидной фазы.

Ранее проведенные исследования показывали, что составы, содержащие до 60 % золы Назаровского угля, по характеру твердения близки к цементному камню. У композиций с золой полученной от углей, сжигаемых на Новосибирской ТЭЦ-3 в настоящее время, в большей степени сказывается влияние минералов зольного камня.

Таким образом, золой Канско-Ачинских углей, сжигаемых на Новосибирской ТЭЦ-3 в настоящее время, нельзя заменить эквивалентное количество цемента в смешанных вяжущих. Предполагается использовать данные золы взамен части цемента и песка для бетонов и строительных растворов.